

明細書

耐熱性の改善された硬化性組成物

技術分野

- 5 本発明は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基（以下、反応性ケイ素基ともいう）を有する有機重合体を含む硬化性組成物に関する。

背景技術

- 10 イソシアネート基と各種の活性水素基との高い反応性を利用して、分子鎖末端を反応性ケイ素基で封鎖した有機重合体が、従来知られており、ウレタン系樹脂の特性改良が行なわれている。

これらの有機重合体は、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤などの用途に広く使用されている。

- 15 この有機重合体を含む硬化性組成物は、シラノール縮合触媒を用いて硬化させており、通常、ジブチル錫ジラウリレートなどの、有機錫系触媒が広く使用されている。ところが、該有機重合体と有機錫系触媒を含む硬化性組成物から得られる硬化物の耐熱性は悪く、加熱によって物性が大きく低下するという問題があった。また、炭素－錫結合を有する有機錫系触媒は、近年、その毒性が指摘されている。

前記有機重合体の構造変更により耐熱性を改善する技術としては、（特開平10－53637号）、（特開2001－31947号）、（米国特許6197912号）、（特開2002－155145号）などに開示されているが、これらの技術を用いても耐熱性が十分ではない場合があった。

- 25 一方、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の硬化触媒として、カルボン酸またはカルボン酸金属塩を用いた硬化性組成物が、（特開昭55－9669号）、（特許第3062626号）、（特開平6－322251号）、（特開2000－345054号）、（特開平5－117519号）などに開示

されている。しかしながら、イソシアネート基と活性水素基との反応により生成する結合基と反応性ケイ素基を有する有機重合体の硬化触媒として、カルボン酸またはカルボン酸金属塩を用いた具体例は、これまで開示されていなかった。

5 発明の開示

本発明は、上記現状に鑑み、非有機錫系触媒を使用しながら耐熱性と硬化性が優れた硬化物を与えることのできる硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

10 本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、イソシアネート基と活性水素基との反応により生成する基（以下、アミドセグメントともいう）に由来する有機重合体の耐熱性の課題を、特定の硬化触媒を用いることによって改善することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、一般式（１）：



15 （ R^1 は水素原子または置換あるいは非置換の一価の有機基を表す）で表される基を１分子あたり平均で１．１～５０個有し、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体（Ａ）、および、カルボン酸金属塩および／またはカルボン酸（Ｂ）を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

20 好ましい実施態様としては、カルボン酸金属塩および／またはカルボン酸（Ｂ）のカルボニル基に隣接する炭素原子が３級炭素または４級炭素であることを特徴とする前記の硬化性組成物に関する。

25 好ましい実施態様としては、カルボン酸金属塩および／またはカルボン酸（Ｂ）のカルボニル基に隣接する炭素原子が４級炭素であることを特徴とする前記の硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、（Ｂ）成分が、カルボン酸であることを特徴とする前記いずれかの硬化性組成物。

更に好ましい実施態様としては、（Ａ）成分１００重量部に対して、０．０１

～20重量部となる量の（B）成分を含有することを特徴とする前記いずれかの硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、（C）成分として、アミン化合物をさらに含有することを特徴とする前記いずれかの硬化性組成物に関する。

- 5 更に好ましい実施態様としては、（A）成分100重量部に対して、0.01～20重量部となる量の（B）成分、0.01～20重量部となる量の（C）成分を含有することを特徴とする前記の硬化性組成物に関する。

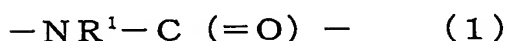
本発明の硬化性組成物は、非有機錫系触媒を使用しながら耐熱性と硬化性に優れる。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳しく説明する。

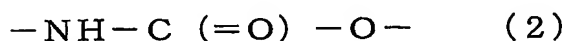
本発明に用いる反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）は、一般式（1）：



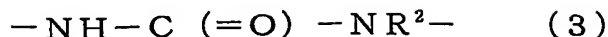
- 15 （ R^1 は前記に同じ）で表される基（アミドセグメント）を1分子あたり平均で1.1～50個有する。アミドセグメントは、1分子あたり平均で、1.2～25個が好ましく、1.5～10個がより好ましく、2～5個が特に好ましい。1.1個よりも少ない場合には、硬化速度が遅くなる傾向がある。また、有機重合体に導入される反応性ケイ素基の数も少なくなり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる場合がある。一方、50個よりも大きい場合には、有機重合体が高粘度となり作業性の悪い組成物となる場合がある。
- 20

上記アミドセグメントとしては、イソシアネート基と各種の活性水素含有基との反応により生成する基が、本発明の耐熱性改善効果がより顕著である為に好ましい。具体的には、イソシアネート基と水酸基との反応により生成する一般式

25 （2）：



で表されるウレタン基；イソシアネート基とアミノ基との反応により生成する一般式（3）：

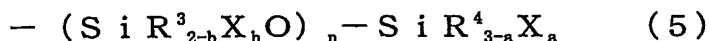


(R^2 は水素原子または置換あるいは非置換の一価の有機基を表す)で表される尿素基; イソシアネート基とメルカプト基との反応により生成する一般式(4):



- 5 で表されるチオウレタン基を挙げることができる。また、本発明では、上記ウレタン基、尿素基、及び、チオウレタン基中の活性水素が、更にイソシアネート基と反応して生成する基も、一般式(1)の基に含まれる。

上記有機重合体(A)中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シラノール縮合触媒によって加速される反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。反応性ケイ素基としては、一般式(5):



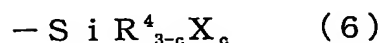
- (式中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または(R')₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基のいずれかを示し、 R^3 または R^4 が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示す。またn個の($\text{SiR}^{3-2b}\text{X}_b\text{O}$)基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なってもよい。nは0から19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする)で表される基があげられる。

- 加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミ

ノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱やすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \Sigma b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

とくに、一般式(6)：



(式中、 R^4 、 X は前記と同じ。 c は1～3の整数)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

また上記一般式(5)、(6)における R^3 および R^4 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 R' がメチル基、フェニル基等である $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。活性が高く良好な硬化性が得られることから、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基が特に好ましい。また、貯蔵安定性の点からはジメトキシメチルシリル基が特に好ましい。トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基などの、ケイ素原子上に3つの加水分解性基を有する反応性ケイ素基は得られる硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性の観点から特に好ましい。

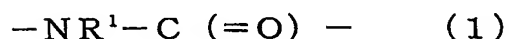
また、ジエトキシメチルシリル基およびトリエトキシシリル基は、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールが、安全性の高いエタノールであることから特に好ましい。

反応性ケイ素基は、有機重合体(A)の分子鎖の末端あるいは内部にあっても

よいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目鎖長が大きくなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

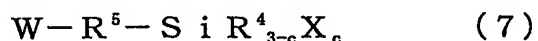
- 5 (A) 成分の1分子あたりの反応性ケイ素基の数は、平均して1～5個であるのが好ましく、1. 1～4個であるのがより好ましく、1. 2～3個であるのが特に好ましい。1分子あたりの反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる場合があり、5個よりも大きい場合には、得られる硬化物の伸びが小さくなる場合がある。

- 10 上記有機重合体 (A) としては、一般式 (1) :



(R¹は前記に同じ) で表される基を1分子あたり平均で1. 1～50個有し、反応性ケイ素基を有する重合体であれば特に制限は無く、いずれの製造法によって得られるものであっても良い。

- 15 有機重合体 (A) の工業的に容易な製造方法を例示すると、末端に活性水素含有基を有する有機重合体 (D) に、過剰のポリイソシアネート化合物 (E) を反応させて、ポリウレタン系主鎖の末端にイソシアネート基を有する重合体とした後、あるいは同時に、該イソシアネート基の全部または一部に式 (7) :

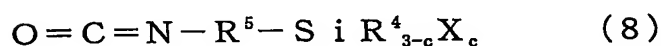


- 20 (ただし、式中、R⁴、X、cは前記と同じ。R⁵は、2価の有機基であり、より好ましくは炭素数1～20の置換もしくは非置換の2価の炭化水素基である。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基 (1級または2級) から選ばれた活性水素含有基である。) で表されるケイ素化合物 (F) のW基を反応させる方法により製造されるものを挙げるができる [製造方法 (a)] 。

- 25 この製造方法 (a) に関連した、有機重合体の公知の製造法を例示すると、特公昭46-12154号 (米国特許3632557号)、特開昭58-109529号 (米国特許4374237号)、特開昭62-13430号 (米国特許4645816号)、特開平8-53528号 (EP0676403)、特開平10

ー 2 0 4 1 4 4 号 (E P 0 8 3 1 1 0 8)、特表 2 0 0 3-5 0 8 5 6 1 (米国特許 6 1 9 7 9 1 2 号)、特開平 6-2 1 1 8 7 9 号 (米国特許 5 3 6 4 9 5 5 号)、特開平 1 0-5 3 6 3 7 号 (米国特許 5 7 5 6 7 5 1 号)、特開平 1 1-1 0 0 4 2 7 号、特開 2 0 0 0-1 6 9 5 4 4 号、特開 2 0 0 0-1 6 9 5 4 5 号、特開 2 0 0 2-2 1 2 4 1 5 号、特許第 3 3 1 3 3 6 0 号、米国特許 4 0 6 7 8 4 4 号、米国特許 3 7 1 1 4 4 5 号、特開 2 0 0 1-3 2 3 0 4 0 号、などが挙げられる。

また、末端に活性水素含有基を有する有機重合体 (D) に式 (8) :



(ただし、式中 R^4 、 R^5 、 X 、 c は前記に同じ。) で示される加水分解性ケイ素基含有イソシアネート化合物 (G) とを反応させることにより製造されるものを挙げるができる [製造方法 (b)]。この製造方法 (b) に関連した、有機重合体の公知の製造法を例示すると、特開平 1 1-2 7 9 2 4 9 号 (米国特許 5 9 9 0 2 5 7 号)、特開 2 0 0 0-1 1 9 3 6 5 号 (米国特許 6 0 4 6 2 7 0 号)、特開昭 5 8-2 9 8 1 8 号 (米国特許 4 3 4 5 0 5 3 号)、特開平 3-4 7 8 2 5 号 (米国特許 5 0 6 8 3 0 4 号)、特開平 1 1-6 0 7 2 4 号、特開 2 0 0 2-1 5 5 1 4 5 号、特開 2 0 0 2-2 4 9 5 3 8 号、などが挙げられる。

前記製造方法 (a) は、製造方法 (b) よりも低コストで重合体 (A) を得ることができることからより好ましい。

また、製造方法 (b) は、製造方法 (a) よりもアミドセグメントの数が少なく比較的耐熱性の良い重合体 (A) を得ることができることからより好ましい。

末端に活性水素含有基を有する有機重合体 (D) としては、末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体 (ポリエーテルポリオール)、ポリアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体 (ポリオレフィンポリオール)、ポリチオール化合物、ポリアミン化合物などが挙げられる。これらの中でも、オキシアルキレン重合体、ポリアクリルポリオール、および、飽和炭化水素系重合体は、得られる有機重合体 (A) のガラス転移温度が比較的 low、得られる硬化物が耐寒性に優れることから好ましい。特に、オキ

シアルキレン系重合体は、得られる有機重合体（A）の粘度が低く作業性が良好であり、深部硬化性が良好である為に特に好ましい。また、ポリアクリルポリオールおよび飽和炭化水素系重合体は、得られる有機重合体（A）の硬化物の耐候性・耐熱性が良好である為により好ましい。

- 5 末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体としては、いかなる製造方法において製造されたものでも使用することが出来るが、全分子平均で分子末端当たり少なくとも0.7個の水酸基を末端に有するものが好ましい。具体的には、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体や、複合金属シアン化物錯体やセシウムの存在下、少なくとも2つの水酸基を有するポリヒドロキシ化合物などの開始剤に、アルキレンオキシドを反応させて製造されるオキシアルキレン重合体などが挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の公知の合成法を例示すると、特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号等々に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平10-273512号に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平11-060722号に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等、があげられるが、特に限定されるものではない。
- 10
15
20

上記の各重合法の中でも、アルカリ金属触媒や複合金属シアン化物錯体を使用する重合法は、用いる重合触媒が安価であるため好ましい。

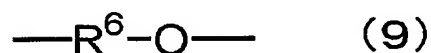
- 上記の各重合法の中でも、複合金属シアン化物錯体を使用する重合法が、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体に比べ、より低不飽和度で、 M_w/M_n が狭く、より低粘度でかつ、高耐酸性、高耐候性のオキシアルキレン重合体を得ることが可能であるため好ましい。
- 25

また、複合金属シアン化物錯体を使用する重合法は、アルカリ金属触媒やホスファゼン化合物触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体に比べ、より高

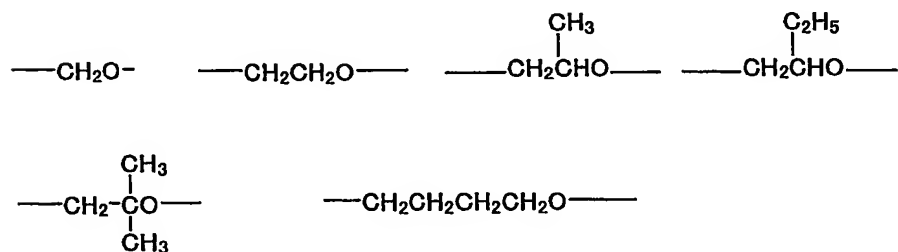
分子量のオキシアルキレン重合体を製造することができ、より高伸びの硬化物が得られるため好ましい。

- 複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび／またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭 4 6 - 2 7 2 5 0 号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはテトラヒドロフラン、グライム、ジグライム等グライム類が好ましく、中でもテトラヒドロフラン、およびグライムがより M_w/M_n が狭く、低不飽和度のオキシアルキレン重合体を得られることから好ましい。アルコールとしては特開平 4 - 1 4 5 1 2 3 号公報に記載されている t -ブタノールが低不飽和度のオキシアルキレン重合体を得られることから好ましい。

前記オキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式 (9) :



- (式中、 R^6 は 2 価の有機基であり、炭素数 1 ~ 1 4 の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である。) で示される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式 (9) における R^6 は、炭素数 1 ~ 1 4 の、さらには 2 ~ 4 の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式 (9) で示される繰り返し単位的具体例としては、



- 等が挙げられる。オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1 種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2 種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラント等を使用される場合には、プロピレンオキシド重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。また、ポリイソシアネート化合物 (E) や加水分解性ケイ素基含有イソシアネ

ート化合物（G）との反応を容易とする為には、末端の水酸基が1級となるようにエチレンオキサイドを共重合したオキシアルキレン重合体が好ましい。

前記ポリアクリルポリオールとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（共）重合体を骨格とし、かつ、分子内にヒドロキシル基を有するポリオールを
5 挙げる事ができる。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。具体的には、東亜合
10 成（株）製のUH-2000等が挙げられる。

前記ポリエステルポリオールとしては、例えばマレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等のジカルボン酸と前記ジオール類を重縮合して得られる重合体、ε-カプロラクトン、バレロラクトン等の開環重合体、ヒマシ油等の活性水素を2個以上有する活性水素化合物等が挙げられる。

15 末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体としては、例えばエチレン・αオレフィン、ポリイソブチレン、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン等の骨格を有するポリオール等が挙げられる。

前記ポリチオール化合物としては、一般式 $HS-(R-SS)_1-R-SH$ （但し、式中Rは、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-O-$
20 $CH_2-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-O-C_3H_6-$ 又は $-C_2H_4-O-(C_2H_4-O)_m-C_2H_4-$ であり、1及びmは、2～50の整数である。）で示される液状ポリサルファイドが挙げられる。具体的には、東レチオコール（株）製のLP-282、LP-55等が挙げられる。

前記ポリアミン化合物としては、第一級アミノ基含有オリゴマーである三井テ
25 キサコケミカル（株）製のジェファーマミンD-400、D-2000、D-4000、D-403、T-3000、T-5000、および、両末端に第一級アミノ基を有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムである宇部興産（株）製のATMN1300X16や、第二級アミノ基含有ポリマー等が挙げられる。

有機重合体 (D) の活性水素含有基数は、ポリイソシアネート化合物 (E) との反応により高分子量化させる為に、および加水分解性ケイ素基含有イソシアネート化合物 (G) との反応によるシリル基の導入率を高めるために、全分子平均で1分子当たり少なくとも1.2以上が好ましく、1.6以上がより好ましく、特に1.8~4が好ましい。その中でもポリイソシアネート化合物 (E) との反応時にゲル化を起こさない為に、1.8~3が好ましい。

水酸基数が2以上のオキシアルキレン重合体は、2官能の開始剤の一部もしくは全てを3官能以上の開始剤に代えて用いることにより製造することが可能であり、得られた2官能以上のオキシアルキレン重合体と2官能以下のオキシアルキレン重合体を混合することにより、全分子平均で1分子当たり1.2~4個の水酸基を有するオキシアルキレン重合体を得ることも可能である。

末端に活性水素含有基を有する有機重合体 (D) の数平均分子量としては、GPCにおけるポリスチレン換算において、1000以上のものを用いることが可能である。有機重合体 (D) の数平均分子量が小さいと、得られる有機重合体 (A) 中に導入されるアミドセグメントの数が多くなり、粘度が比較的高くなるため、2000以上が好ましく、4000以上が特に好ましい。

前記ポリイソシアネート化合物 (E) としては、いずれのポリイソシアネート化合物も使用することができる。

ポリイソシアネート化合物 (E) に含まれるイソシアネート基の数は、1分子当たり平均して2~5が好ましく、入手の容易さから2~3がより好ましい。さらに、末端に活性水素含有基を有する有機重合体 (D) との反応の際にゲル化を起こさないことから、2が最も好ましい。

ポリイソシアネート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアネート (TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ポリメリックMDI、キシリレンジイソシアネート (XDI)、ナフチレンジイソシアネート (NDI)、トリジンジイソシアネート (TODI)、p-フェニレンジイソシアネート (PPDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス (イソシアネートフェニール) チオホスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシア

ネート (TMXD I) 等の芳香族系単量体、ヘキサメチレンジイソシアネート (HD I)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水添MD I)、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (水添XD I)、リジンジイソシアネート (LDI)、イソプロピリデン
5 ビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキシルジイソシアネート (CHDI)、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系単量体などが挙げられる。
さらに、これらの二量体、三量体、ウレトジオン誘導体、イソシアヌレート誘導
10 体、シアヌレート誘導体、カルボジイミド誘導体、及びアロハネート、ビュレット、ウレア変性体などを用いることも出来る。

さらに、ポリイソシアネート化合物 (E) の中でも分子内の全てのイソシアネート基が芳香族環および炭素-炭素不飽和結合のいずれにも直接結合していない
ポリイソシアネート化合物を用いた場合、得られる有機重合体 (A) を用いた硬
15 化性組成物が良好な耐候性を有するためより好ましい。そのようなポリイソシアネート化合物としては、分子内に、芳香族環炭素-N=C=O、-C=C-N=C=O、-C≡C-N=C=Oのいずれの構造も含まないポリイソシアネート化合物であればよく、その具体的な例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート (HD I)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメ
20 タンジイソシアネート (水添MD I)、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (水添XD I) などの脂肪族系単量体や、キシリレンジイソシアネート (XD I) が挙げられる。さらに、これらの各種誘導体が挙げられる。

前記ケイ素化合物 (F) としては特に限定はないが、具体的に例示すると、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、
25 γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(N-フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラ

ン、N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリメトキシシラン、N-メチルアミノメチルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、等のアミノ基含有シラン類； γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリメトキシシラン等のヒドロキシ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；等が挙げられる。また、特開平6-211879号（米国特許5364955号）、特開平10-53637号（米国特許5756751号）、特開平10-204144号（EP0831108）、特開2000-169544号、特開2000-169545号に記載されている様に、各種の α 、 β -不飽和カルボニル化合物と一級アミノ基含有シランとのMichael付加反応物、または、各種の（メタ）アクリロイル基含有シランと一級アミノ基含有化合物とのMichael付加反応物もまた、ケイ素化合物（F）として用いることができる。

15 前記ケイ素基含有イソシアネート化合物（G）としては特に限定はないが、具体的に例示すると、 γ -トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -トリエキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -メチルジエキシシリルプロピルイソシアネート等が挙げられる。また、特開2000-119365号（米国特許6046270号）に記載

20 されている様に、前記ケイ素化合物（F）と、過剰の前記ポリイソシアネート化合物（E）を反応させて得られるケイ素基含有イソシアネート化合物もまた、（G）成分として用いることができる。

有機重合体（D）の活性水素含有基とイソシアネート基、およびケイ素化合物（F）のW基とイソシアネート基の反応には触媒を用いることが出来るが、得られる有機重合体（A）の貯蔵安定性が悪くなる場合には、触媒の非存在下で行うことが好ましい。触媒を用いる場合には、水酸基とイソシアネート基の反応を触媒するものであれば公知の触媒を用いればよい。

25

有機重合体（A）は直鎖状、または分岐を有してもよく、その数平均分子量は

GPCにおけるポリスチレン換算において500～50,000程度、より好ましくは1,000～30,000である。数平均分子量が500未満では、硬化物の伸び特性の点で不都合な傾向があり、50000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。

5 上記の有機重合体(A)は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

本発明において(B)成分として、カルボン酸金属塩(B1)および／またはカルボン酸(B2)を用いる。(B)成分は、(A)成分である有機重合体に含まれるケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基からシロキサン結合を形成させ得る、いわゆるシラノール縮合触媒として作用するものである。

10 この(B)成分は、非有機錫触媒でありながら実用的な硬化性を示し、有機錫触媒などの他のシラノール縮合触媒と比較して、得られる硬化物の耐熱性を高めることができる。

本発明に使用されるカルボン酸金属塩および／またはカルボン酸は、特に限定はなく、各種の化合物を使用することができる。

15 カルボン酸金属塩(B1)としては、カルボン酸錫、カルボン酸鉛、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸チタン、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸ハフニウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸コバルト、カルボン酸ニッケル、カルボン酸セリウムが触媒活性が高いことから好ましく、更に
20 はカルボン酸錫、カルボン酸鉛、カルボン酸ビスマス、カルボン酸チタン、カルボン酸鉄、カルボン酸ジルコニウムがより好ましく、特にカルボン酸錫が好ましく、2価のカルボン酸錫が最も好ましい。

ここでカルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸としては、カルボニル炭素を含めた炭素数が2～40の炭化水素系のカルボン酸基含有化合物が好適に使用
25 され、入手性の点から炭素数2～20の炭化水素系のカルボン酸が特に好適に使用され得る。

具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウン

- デカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類；ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリス
- 5 トレイン酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸などの
- 10 モノエン不飽和脂肪酸類；リノエライジン酸、リノール酸、10, 12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8, 11, 14-エイコサトリエン酸、7, 10, 13-ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、8, 12, 16, 19-ドコサテトラエン
- 15 酸、4, 8, 12, 15, 18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類；1-メチル酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソ吉草酸、ツベルクロスステアリン酸、ピバル酸、ネオデカン酸などの枝分れ脂肪酸類；プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレペニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類；
- 20 ナフテン酸、マルバリリン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルビン酸、ショールムーグリニン酸、ゴルリン酸などの脂環式カルボン酸類；アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタ
- 25 デカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9, 10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの含酸素脂肪酸類；クロロ酢酸、2-クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体等が挙げら

れる。脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、オキシ二酢酸などの飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、等が挙げられる。

- 5 脂肪族ポリカルボン酸としては、アコニット酸、クエン酸、イソクエン酸などのトリカルボン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、9-アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。その他、アラニン、ロイシン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン、システイン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジンなどのアミノ酸が挙げられる。
- 10

特に入手が容易で安価であり、(A)成分との相溶性が良好である点から、前記カルボン酸は、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、ネオデカン酸、オレイン酸、またはナフテン酸などが好ましい。

15

前記カルボン酸の融点が高い（結晶性が高い）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩もまた同様に融点が高くなり、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。従って、前記カルボン酸の融点は、65℃以下であることが好ましく、-50～50℃であることがより好ましく、-40～35℃であることが特に好ましい。

20

また、前記カルボン酸の炭素数が大きい（分子量が大きい）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩は、固状または粘度の高い液状となり、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。逆に、前記カルボン酸の炭素数が小さい（分子量が小さい）場合には、その酸基を有するカルボン酸錫塩は、加熱によって揮発しやすい成分を多く含み、カルボン酸金属塩の触媒能が低下する場合がある。特に、組成物を薄く引き延ばした（薄層）条件では加熱による揮発が大きく、カルボン酸金属塩の触媒能が大きく低下する場合がある。従って、前記カルボン酸は、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2～20であることが好ましく、6～1

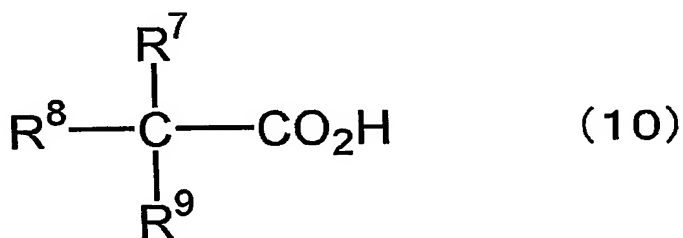
25

7であることがより好ましく、8～12であることが特に好ましい。

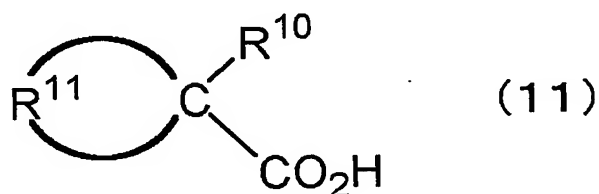
カルボン酸金属塩の取り扱い易さ（作業性、粘度）の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸の金属塩であることが好ましく、モノカルボン酸の金属塩であることがより好ましい。

- 5 また、前記カルボン酸金属塩は、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級炭素であるカルボン酸金属塩（2-エチルヘキサン酸錫など）や4級炭素であるカルボン酸金属塩（ネオデカン酸錫、ピバル酸錫など）が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩が特に好ましい。また、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素である
- 10 カルボン酸金属塩は、その他のカルボン酸金属塩に比べ、接着性にも優れる。

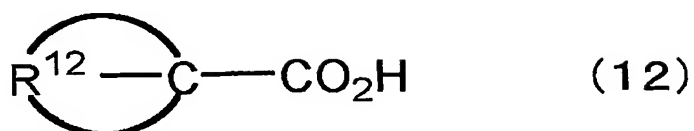
カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸としては一般式(10)：



- 15 （式中、 R^7 、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立した置換あるいは非置換の1価炭化水素基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。）で表される鎖状脂肪酸、または一般式(11)：



- 20 （式中、 R^{10} は置換あるいは非置換の1価炭化水素基、 R^{11} は置換あるいは非置換の2価炭化水素基であり、それぞれカルボキシル基を含んでいてもよい。）および一般式(12)：



(式中、 R^{12} は置換あるいは非置換の3価炭化水素基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。)で表される構造を含有する環状脂肪酸が挙げられる。具体的に例示すると、ピバル酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2, 2-ジエチル酪酸、2, 2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2, 2-ジエチル吉草酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジエチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸などの鎖状モノカルボン酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 2-ジエチルコハク酸、2, 2-ジメチルグルタル酸などの鎖状ジカルボン酸、3-メチルイソクエン酸、4, 4-ジメチルアコニット酸などの鎖状トリカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビスシクロ[2. 1] - 5-ヘプテン-2-カルボン酸、2-メチル-7-オキサビスシクロ[2. 2. 1] - 5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビスシクロ[2. 2. 1] - ヘプタン-1-カルボン酸、ビスシクロ[2. 2. 2] - オクタン-1-カルボン酸などの環状カルボン酸などが挙げられる。このような構造を含有する化合物は天然物に多く存在するが、もちろんこれらも使用できる。

特に(A)成分との相溶性が良好で取り扱い易い点から、モノカルボン酸の金属塩がより好ましく、更には鎖状モノカルボン酸の金属塩がより好ましい。更に入手が容易であることからピバル酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸などの金属塩が特に好ましい。

また、このようなカルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸の炭素数は5~20であることが好ましく、

6～17であることがより好ましく、8～12であることが特に好ましい。炭素数がこの範囲より多くなると固状になりやすく（A）成分との相溶が困難となり活性が得られなくなる傾向がある。一方、炭素数が少ないと揮発しやすくなり、臭気が強くなる傾向がある。これらの点から、ネオデカン酸、パーサチック酸、
5 2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸の金属塩が最も好ましい。

本発明における（B1）成分のようなカルボン酸金属塩を用いると、良好な耐熱性、還元性、耐久性、および、耐クリープ性を持つ硬化物を与える。また、耐水接着性や高温高湿条件での接着耐久性、残留タック、埃付着性、汚染性、表面
10 耐候性、耐熱性、コンクリート接着性の良い硬化物が得られる。

（B1）成分の使用量としては、（A）成分100重量部に対し、0.01～20重量部程度が好ましく、更には0.5～10重量部程度が好ましい。（B1）成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる傾向がある。一方、（B1）成分の配合量がこの範囲
15 を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなる傾向があり、また、貯蔵安定性が悪くなる傾向がある。

また、（B1）成分である前記の各カルボン酸金属塩は、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明では（B2）成分として、カルボン酸を使用することができる。カルボン酸を触媒として用いて得られる硬化物の耐熱性は、カルボン酸金属塩（B1）を用いた場合よりも良好である為好ましい。
20

（B2）成分は、硬化触媒として単独にて使用できるが、（B1）成分と併用することにより、本発明の硬化性組成物の硬化活性を向上させる効果がある。また、（B1）成分であるカルボン酸金属塩を硬化触媒として使用した場合、貯蔵
25 後に硬化性が低下してしまう場合があるが、（B2）成分を併用添加することにより、貯蔵後の硬化性の低下を抑えられる。

（B2）成分のカルボン酸としては、（B1）成分であるカルボン酸金属塩の酸基を有する、前述の各種カルボン酸を例示することができる。また、カルボン

酸無水物、エステル、ハロゲン化アシル、ニトリル、アミド等の加水分解によって上記カルボン酸を生じるカルボン酸誘導体も（Ｂ２）成分として使用し得る。

（Ｂ２）成分のカルボン酸は、（Ｂ１）成分であるカルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸と同様に、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、２～２０であることが好ましく、６～１７であることがより好ましく、８～１２であることが特に好ましい。また、カルボン酸の取り扱い易さ（作業性、粘度）の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸が好ましく、モノカルボン酸がより好ましい。更に、前記カルボン酸は、カルボニル基に隣接する炭素原子が３級炭素であるカルボン酸（２－エチルヘキサン酸など）や４級炭素であるカルボン酸（ネオデカン酸、ピバル酸など）が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が４級炭素であるカルボン酸が特に好ましい。

入手性、硬化性、作業性の点から、カルボン酸としては、２－エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、２，２－ジメチルオクタン酸、２－エチル－２，５－ジメチルヘキサン酸が特に好ましい。

（Ｂ２）成分のカルボン酸を用いることで、耐熱性、還元性、耐久性、耐クリープ性の良好な硬化物を与える硬化性組成物が得られる。また、耐水接着性、高温高湿条件での接着耐久性、残留タック、埃付着性、汚染性、表面耐候性、耐熱性、コンクリート接着性等に優れる硬化物を得ることができる。

（Ｂ２）成分の使用量としては、（Ａ）成分１００重量部に対し、０．０１～２０重量部程度が好ましく、更には０．５～１０重量部程度が好ましい。（Ｂ２）成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなる傾向がある。一方、（Ｂ２）成分の配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなる傾向があり、また増粘する傾向がある。

また（Ｂ２）成分は、単独で使用する以外に、２種以上を組み合わせで使用することができる。

（Ｂ１）成分および（Ｂ２）成分は単独で利用できるが、併用してもよい。

一方、（Ｂ）成分のみでは活性が低く、適度な硬化性が得られない場合は、（Ｃ）成分としてアミン化合物を添加することができる。

(C) 成分のアミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；および、その他のアミン類として、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、エチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、キシリレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、N-メチル-1,3-プロパンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-(1-ピペラジニル)プロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミン、2-(1-ピペラジニル)エチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5(DBN)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これら(C)成分としては、(C)成分自体の構造や(A)成分との相溶性などにより助触媒能が大きく異なるため、用いる(A)成分の種類に応じて適した化合物を選ぶことが好ましい。例えば(A)成分としてポリオキシアルキレン系

- 重合体を用いる場合は、助触媒能の高さから、オクチルアミン、ラウリルアミン等の第1級アミンが好ましく、また、少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物がより好ましい。ここで言うヘテロ原子としてはN、O、S等が挙げられるが、これに限定されるものではない。このようなアミン化合物としては、上記のその他のアミン類に例示されたものなどが挙げられる。
- 5 その中でも、2位ないし4位の炭素原子上にヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物がより好ましく、更には3位の炭素原子上にヘテロ原子を有する炭化水素基を有するアミン化合物がより好ましい。このようなアミン化合物としては、3-ヒドロキシプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、N-メチル-1,
- 10 3-プロパンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-(1-ピペラジニル)プロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミン等が挙げられる。中でも3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-
- 15 モルホリノプロピルアミンが助触媒能の高さから、より好ましい。3-ジエチルアミノプロピルアミンは接着性、貯蔵安定性、作業性も良好な硬化性組成物を与えることから、特に好ましい。また、(A)成分としてイソブチレン系重合体を用いる場合は、ジオクチルアミンやジステアリルアミンなどの比較的長鎖の脂肪族第二アミン類やジシクロヘキシルアミンなどの脂肪族第二アミン類が、助触媒能が高い点から好ましい。
- 20 前記(C)成分であるアミン化合物の配合量は、(A)成分の有機重合体100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、更に0.1~5重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が20重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎたり、逆に硬化速度が遅くなる場合がある。
- 25

本発明の組成物には、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体を添加することができる。この(メタ)アクリル酸エステル系重合体の添加により、本発明の組成物の接着性、耐候性、および、耐薬品性が向上する。該

重合体の主鎖を構成する（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸－*n*－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸－*n*－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸－*tert*－ブチル、（メタ）アクリル酸－*n*－ペンチル、（メタ）アクリル酸－*n*－ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸－*n*－ヘプチル、（メタ）アクリル酸－*n*－オクチル、（メタ）アクリル酸－2－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸－2－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸－3－メトキシブチル、（メタ）アクリル酸－2－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2－アミノエチル、γ－（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2－トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロエチル－2－パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロメチル－2－パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル酸系モノマー等が挙げられる。また、前記（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとともに、以下のビニル系モノマーを共重合することもできる。該ビニル系モノマーを例示すると、スチレン、ビニルトルエン、 α －メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデ

ン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーからなる重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる（メタ）アクリル系重合体であり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーからなるアクリル系重合体である。

反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体の製法としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の反応性ケイ素基含有モノマーと上記各モノマーを用いて、アゾ系化合物や過酸化物などの重合開始剤を用いた通常のフリーラジカル重合法で得る製法や、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に記載されている連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合法を用いた製法、及び、特開平9-272714号公報等に記載されている原子移動ラジカル重合法を用いた製法等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の使用量は、(A)成分の有機重合体100重量部に対して1～500重量部程度が好ましく、更に10～100重量部がより好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系重合体の配合量が1重量部未満であると接着性、耐候性、および、耐薬品性の改善効果が小さい場合があり、一方、(メタ)アクリル酸エステル系重合体の配合量が50重量部を越えると、得られる硬化物の伸びが小さくなる場合がある。

また、本発明の組成物には、シリケートを添加することができる。このシリケートは、架橋剤として作用し、本発明の(A)成分である有機重合体の復元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有する。また更に、接着性および耐水接着性、高温高湿条件での接着耐久性を改善する効果も有する。シリケートとしてはテトラアルコキシシランおよびアルキルアルコキシシランまたはそれらの部分加水分解縮合物が使用できる。

シリケートの具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトラ*i*-プロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*i*-ブトキシシラン、テトラ*t*-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン(テトラアルキルシリケート)、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、本発明の復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果がテトラアルコキシシランよりも大きい為により好ましい。

前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、たとえば通常の方法でテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させて縮合させたものがあげられる。また、オルガノシリケート化合物の部分加水分解縮合物は、市販のものをを用いることができる。このような縮合物としては、例えば、メチルシリケート51、エチルシリケート40(いずれもコルコート(株)製)等が挙げられる。

シリケートの使用量は、(A)成分の有機重合体100重量部に対して0.0

1 ～ 20 重量部程度が好ましく、更に 0.1 ～ 5 重量部がより好ましい。シリケートの配合量が 0.01 重量部未満であると復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果が小さい場合があり、一方、シリケートの配合量が 20 重量部を越えると、得られる硬化物の伸びが小さくなる場合がある。

- 5 本発明の組成物には充填剤を添加することができる。充填剤としては、フェュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンプラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、
10 膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスミク
15 ロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機ミクロバルーン、PVC 粉末、PMMA 粉末など樹脂粉末の如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。充填剤を使用する場合、その使用量は（A）成分の有機重合体 100 重量部に対して 1 ～ 250 重量部、好ましくは 10 ～ 200 重量部である。

- 20 これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンプラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、反応性ケイ素基
25 を有する有機重合体（A）100 重量部に対し、1 ～ 200 重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100 重量部に対して 5 ～ 200 重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、
30 接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は 1 種類のみで使用してもよいし、2 種類以上混合使用してもよい。炭酸カルシウムを使用する場合、表

面処理微細炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムなどの粒径が大きい炭酸カルシウムを併用することが望ましい。表面処理微細炭酸カルシウムの粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、表面処理は脂肪酸や脂肪酸塩で処理されていることが好ましい。また、粒径が大きい炭酸カルシウムの粒径は $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく表面処理

5 されていないものを用いることができる。

組成物の作業性（キレなど）向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンの添加が好ましい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用することもできる。作業性（キレなど）向上には、バルーンの粒径は 0.1mm 以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには、 $5\sim300\mu\text{m}$ が好ましい。

10

本発明の組成物は硬化物の耐侯性が良好であるなどの理由により、サイジングボード、特に窯業系サイジングボード、など住宅の外壁の目地や外壁タイルの接着剤、外壁タイルの接着剤であって目地に接着剤がそのまま残るものなどに好適に用いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和することが望ましい。

特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっていく。本発明の組成物が直径が 0.1mm 以上、好ましくは $0.1\sim5.0\text{mm}$ 程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐薬品性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いる

15 と砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平9-53063号公報に記載されているように次の通りである。

直径は 0.1mm 以上、好ましくは $0.1\sim5.0\text{mm}$ 程度であり、外壁の材質、模様等に合わせて適当な大きさのものが使用される。 $0.2\text{mm}\sim5.0\text{mm}$ 程度や $0.5\text{mm}\sim5.0\text{mm}$ 程度のものも使用可能である。鱗片状の物質の場合には、厚さが直径の $1/10\sim1/5$ 程度の薄さ（ $0.01\sim1.00\text{mm}$ 程度）とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合され

25

てシーリング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシーリング主材内に混合される。

鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物や接着剤組成物等の組成物 100重量部に対して、1～200重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様等によって、適当に選定される。

鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカ等の天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナ等の無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるために、外壁の材質、模様等に合わせて、適当な色に着色される。

10 好ましい仕上げ方法などは特開平9-53063号公報に記載されている。

また、同様の目的でバルーン（好ましくは平均粒径が0.1mm以上のもの）を用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平10-251618号公報に記載されているように次の通りである。

15 バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。このバルーンの種類としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料があげられるが、これらのみに限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、積層して複数層を形成させたりすることもできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。

20 また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものをを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものをを使用することもできる。たとえば、

25 有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどがあげられる。

砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径

が0.1mm以上であることが好ましい。0.2mm～5.0mm程度や0.5mm～5.0mm程度のものも使用可能である。0.1mm未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざらつき感が発揮されない場合がある。バルーンの配合量は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易に定めることができる。通常、粒径が0.1mm以上のものを組成物中の容積濃度で5～25vol%の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの容積濃度が5vol%未満であるとざらつき感がなく、また25vol%を超えると、シーリング材や接着剤の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材や接着剤の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8～22vol%である。

バルーンを用いる際には特開2000-154368号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号公報に記載されているような硬化物の表面を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点35℃以上の第1級および／または第2級アミンを添加することができる。

バルーン的具体例は特開平2-129262号、特開平4-8788号、特開平4-173867号、特開平5-1225号、特開平7-113073号、特開平9-53063号、特開平10-251618号、特開2000-154368号、特開2001-164237号、WO97/05201号などの各公報に記載されている。

本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含む場合も硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mm～1mm、さらには0.2～0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5～100重量%、さらには20～50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。

本発明の組成物には可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、硬化性組成物の粘度やスランプ性および組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できる。可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（２－エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；アルキル硫酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類をあげることができる。

また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤を使用すると重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持する。更に、該硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の２塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の２価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；分子量５００以上、さらには１０００以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレンやポリ－ α －メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン－アクリロニトリル、ポリクロロブレン等が挙げられるが、これらに限定される

ものではない。

これらの高分子可塑剤のうちで、(A)成分の有機重合体と相溶するものが好ましい。この点から、ポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。また、ポリエーテル類を可塑剤として使用すると、表面硬化性および深部硬化性が改善され、
5 貯蔵後の硬化遅延も起こらないことから好ましく、中でもポリプロピレングリコールがより好ましい。また、相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でもアクリル系重合体および／又はメタクリル系重合体が好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステルなどアクリル系重合体がさらに好ましい。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能
10 なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

高分子可塑剤の数平均分子量は、好ましくは500～15000であるが、より好ましくは800～10000であり、さらに好ましくは1000～8000、
15 特に好ましくは1000～5000である。最も好ましくは1000～3000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキド塗装性が改善できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。高分子可塑剤の分子量分布は特に
20 に限定されないが、狭いことが好ましく、1.80未満が好ましい。1.70以下がより好ましく、1.60以下がなお好ましく、1.50以下がさらに好ましく、1.40以下が特に好ましく、1.30以下が最も好ましい。

数平均分子量はビニル系重合体の場合はGPC法で、ポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で測定される。また、分子量分布(Mw/Mn)GPC法(ポリスチレン換算)で測定される。
25

また、高分子可塑剤は、反応性ケイ素基を有しないものでよいが、反応性ケイ素基を有してもよい。反応性ケイ素基を有する場合、反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。反応性ケイ素基を有する場合、1分子

あたり平均して1個以下、さらには0.8個以下が好ましい。反応性ケイ素基を有する可塑剤、特に反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を使用する場合、その数平均分子量は(A)成分の有機重合体より低いことが必要である。

5 可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用してもよい。なおこれら可塑剤は、有機重合体製造時に配合することも可能である。

可塑剤の使用量は、(A)成分の有機重合体100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部
10 を越えると硬化物の機械強度が不足する。

本発明の組成物には、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物、またはシランカップリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基
20
25

含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、N- β -（カルボキシメチル）アミノエチルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス（トリメトキシシリル）イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部の範囲で使用される。特に、0.5～10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エ

ポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

- 5 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。
- 10
- 15
- 20 特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールある
- 25

いはソルビトールなどの水酸基数が3以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物をあげることができる。

また、特開平7-258534号公報に記載されているようなオキシプロピレン重合体の誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物もあげることができる。さらに特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な加水分解性ケイ素含有基と加水分解によりモノシラノール含有化合物となりうるケイ素含有基を有する有機重合体を使用することもできる。

物性調整剤は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲で使用される。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で使用される。

本発明の組成物においては1分子中にエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の復元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ジー（2-エチルヘキシル）4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカーボキシレート（E-PS）、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレート等があげられる。これらのなかではE-PSが特に好ましい。エポキシ化合物は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)10

0重量部に対して0.5～50重量部の範囲で使用するのがよい。

本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物を耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン（又はブチレン、エチレン）グリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の単量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート（2官能）のアロニックスM-210、アロニックスM-215、アロニックスM-220、アロニックスM-233、アロニックスM-240、アロニックスM-245；（3官能）のアロニックスM305、アロニックスM-309、アロニックスM-310、アロニックスM-315、アロニックスM-320、アロニックスM-325、及び（多官能）のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい。（以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。）

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」（昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～）に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン

類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。光硬化性物質は反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用するのがよく、0.1重量部以下では耐候性を高める効果はなく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じる傾向がある。

本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5～C8ジエンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.5～10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併

用して使用するのがよい。

本発明の組成物には酸化防止剤（老化防止剤）を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐熱性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン 6 2 2 LD, チヌビン 1 4 4 ; CHIMASSORB 9 4 4 LD, CHIMASSORB 1 1 9 FL（以上いずれも日本チバガイギー株式会社製）；MARK LA-5 7, MARK LA-6 2, MARK LA-6 7, MARK LA-6 3, MARK LA-6 8（以上いずれもアデカアーガス化学株式会社製）；サノール LS-7 7 0, サノール LS-7 6 5, サノール LS-2 9 2, サノール LS-2 6 2 6, サノール LS-1 1 1 4, サノール LS-7 4 4（以上いずれも三共株式会社製）に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平 4-2 8 3 2 5 9 号公報や特開平 9-1 9 4 7 3 1 号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）1 0 0 重量部に対して 0. 1～1 0 重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは 0. 2～5 重量部である。

本発明の組成物には光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。光安定剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）1 0 0 重量部に対して 0. 1～1 0 重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは 0. 2～5 重量部である。光安定剤の具体例は特開平 9-1 9 4 7 3 1 号公報にも記載されている。

本発明の組成物に光硬化性物質を併用する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平 5-7 0 5 3 1 号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として 3 級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3 級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン 6 2 2 LD, チヌビン 1 4 4 ; CHIMASSOR

B 1 1 9 F L (以上いずれも日本チバガイギー株式会社製) ; M A R K L A - 5
7, L A - 6 2, L A - 6 7, L A - 6 3 (以上いずれもアデカアーガス化学株
式会社製) ; サノール L S - 7 6 5, L S - 2 9 2, L S - 2 6 2 6, L S - 1
1 1 4, L S - 7 4 4 (以上いずれも三共株式会社製) などの光安定剤が例示で
5 きる。

本発明の組成物には紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使
用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベン
ゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリシレート系、置換トリル系及び金属
キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましい。紫
10 外線吸収剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A) 1 0 0 重量部
に対して 0. 1 ~ 1 0 重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは 0.
2 ~ 5 重量部である。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒン
ダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用す
るのが好ましい。

15 本発明の組成物にはエポキシ樹脂を添加することができる。エポキシ樹脂を添
加した組成物は特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ
樹脂としてはエピクロルヒドリンービスフェノール A 型エポキシ樹脂、エピクロ
ルヒドリンービスフェノール F 型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノール A
のグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、
20 水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A プロピレンオキシド付
加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p - オキシ安息香酸グリシジルエー
テルエステル型エポキシ樹脂、m - アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノ
ジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポ
キシ樹脂、N, N - ジグリシジルアニリン、N, N - ジグリシジルー o - トルイ
25 ジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジ
ルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒ
ダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物
などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されている

エポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂

- 5 と反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）の使用割合は、重量比で（A）／エポキシ樹脂＝100／1～1／100の範囲である。（A）／エポキシ樹脂の割合が1／100未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果がえられがたくなり、（A）／エポキシ樹脂の割合が100／1をこえると、重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の
- 10 用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して（A）成分を1～100重量部、さらに好ましくは5～100重量部使用するのがよい。一方、（A）成分の硬化物の強度を改善する場合には、（A）成分100重量部に対してエポキシ樹脂を1～200重量部、さ
- 15 らに好ましくは5～100重量部使用するのがよい。

- エポキシ樹脂を添加する場合、本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジ
- 20 エチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド
- 25 樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムの

ジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。

エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0.1～300重量部の範囲である。

- 5 エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。
- 10 ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミン
- 15 などのジアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン；γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン；などが使用されうる。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペン
- 20 タノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチ
- 25

ルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等のβ-ジカルボニル化合物；などが使用できる。

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；

- 5 プチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエステルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂100重量部に対し、1～100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

- 10 また、本発明では、発明の効果を奏する範囲内において、(B)成分以外の硬化触媒を使用することができる。

(B)成分以外の硬化触媒としては有機錫化合物、アルコキシ金属類、金属キレート類、有機スルホン酸（塩）、酸性リン酸エステル類、無機酸等が挙げられる。

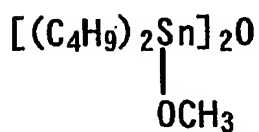
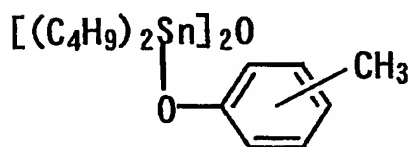
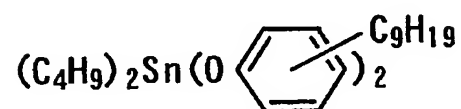
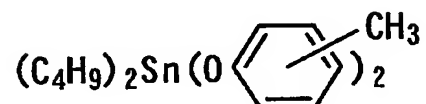
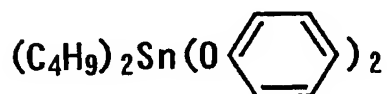
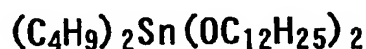
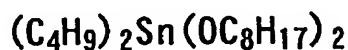
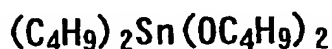
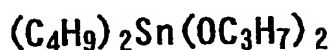
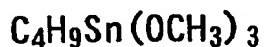
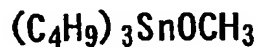
- 15 有機錫化合物としては、特に限定はなく各種のものを使用できるが、具体例としては、ジアルキル錫カルボン酸塩類、ジアルキル錫オキサイド類、および、一般式(13)：



- (式中、 R^{13} は炭素数1～20の1価の炭化水素基を、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基または自己内部に Sn に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。さらに、dは1、2、3のいずれかである。)で示される化合物などが示される。また、ジアルキル錫オキサイドやジアルキル錫ジアセテート等の4価錫化合物と、テトラエトキシシランやメチルトリエトキシシランやジフェニルジメトキシシランやフェニルトリメトキシシランなどの加水分解性ケイ素基を有する低分子ケイ素化合物との反応物もまた使用可能である。これらの
- 20 中でも、一般式(13)で示される化合物、すなわち、ジプチル錫ビスアセチルアセトナートなどのキレート化合物や錫アルコラート類は触媒活性が高いのでより好ましい。
- 25

易であるために最も好ましい。

前記錫アルコラート類を具体的に例示すると、

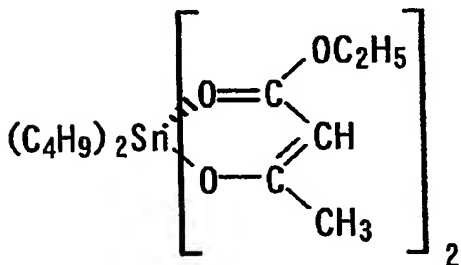
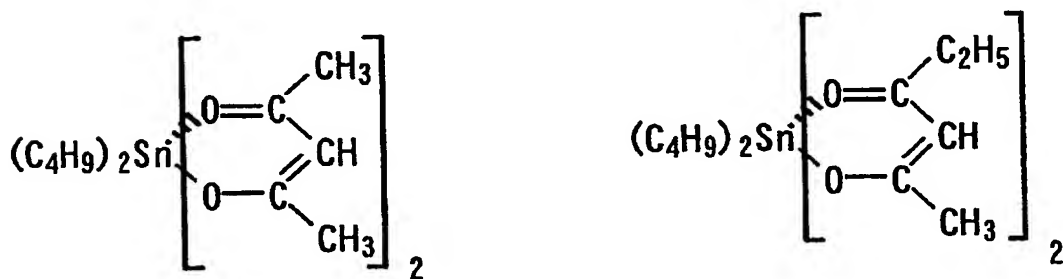


等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中ではジアルキ

前記ジアルキル錫カルボン酸塩類の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫トリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等が挙げられる。また、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジラウロイルオキシジスタノキサンなどのアルキルスタノキサンカルボン酸塩も使用できる。

- 10 前記ジアルキル錫オキサイド類の具体例としては、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドや、ジブチル錫オキサイドと各種エステル化合物（フタル酸ジオクチル、マレイン酸ジメチル等）との反応物等が挙げられる。

前記キレート化合物を具体的に例示すると、



15

等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートは、触媒活性が高く、低コストであり、入手が容

ル錫ジアルコキサイドが好ましい。特に、ジブチル錫ジメトキサイドは、低コストであり、入手が容易であるためにより好ましい。

有機錫化合物を併用して用いると、薄層部の硬化性を顕著に改善する効果がある。

- 5 アルコキシ金属類および金属キレート類の具体例としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、トリエタノールアミンチタネートなどのチタンアルコキシド類、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトナート、チタンラクテート、ビスアセチルアセトナトジイソプロポキシチタンなどの
- 10 チタンキレート類；アルミニウムイソプロピレート、2-ブトキシジイソプロポキシアルミニウム、トリ（2-ブトキシ）アルミニウムなどのアルミニウムアルコキシド類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどのアルミニウムキレート類；ジルコニウムテトライソプロピレート、ジルコニウムテトラ- n -プロピレート、ジルコニウム- n -ブチレートなどのジルコニウムアルコキシド類、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムビスアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビスエチルアセトアセテートなどのジルコニウムキレート類；その他テトラメトキシ錫、テトラブトキシハフニウムなどの各種金属アルコキシドが挙げられるが、これに限ら
- 15 ない。
- 20 ない。

有機スルホン酸として、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等があげられ、これらの塩も使用できる。

- 25 酸性リン酸エステルとは、 $-O-P(=O)(OH)_2$ 部分を含むリン酸エステルのことであり、以下に示すような酸性リン酸エステルが含まれる。有機酸性リン酸エステル化合物が相溶性、硬化触媒活性の点で好ましい。

有機酸性リン酸エステル化合物は、 $(R^{14}-O)_e-P(=O)(-OH)_3$ 。(式中 e は1または2、 R^{14} は有機残基を示す) で表される。

以下に、具体的に例示する。

$(\text{CH}_3\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O})_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $\{(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{O}\}_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $\{(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{O}\}-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $\{(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\}_2-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $\{(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\}-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ などがあげられるが、上記例示物質に限定されるものではない。

無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸、ボロン酸等が挙げられる。

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空气中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤と

して別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と有機重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。作業性の点からは、1成分型が好ましい。

- 前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、
- 5 水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥
- 10 方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール； n -プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、
- 15 シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

- 脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の
- 20 使用量は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A) 100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲が好ましい。

- 本発明の硬化性組成物の調整法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が
- 25 採用されうる。

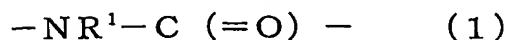
本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

(実施例)

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例 1～4 及び比較例 1～2)

5 表 1 に示す配合処方にしたがって、(A) 成分である、一般式 (1) :



(R¹ は前記に同じ) で表される基と反応性ケイ素基を有する有機重合体 (H a n s e C h e m i e 製、S T-53、又は、S T-55) 100 重量部、表面処理
 10 膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華 C C R) 120 重量部、酸化チタン
 (石原産業製、タイペーク R-820) 20 重量部、可塑剤 (ジイソデシルフタ
 レート (D I D P)) 55 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成製、ディスパロン
 6500) 2 重量部、光安定剤 (三共製、サノール L S 770) 1 重量部、紫外
 線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン 327) 1 重量部、
 酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガノックス 1010)
 15 1 重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A-171) 2
 重量部、接着付与剤 N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキ
 シラン (日本ユニカー製、A-1120) 3 重量部を加えて混練した後、(B)
 成分であるカルボン酸錫塩 (日東化成製、ネオデカン酸錫 (2 価) (商品名: U
 -50)) および/またはカルボン酸 (ジャパンエポキシレジン製、ネオデカン
 20 酸 (商品名: パーサティック 10)) と (C) 成分であるアミン (花王製、ラウ
 リルアミン (商品名: ファーミン 20D)) を表 1 に記載の部数添加し、更に混
 練して硬化性組成物を得た。一方、比較例では、(B) 成分と (C) 成分のかわ
 りに、有機錫触媒 (三共有機合成製、ジブチル錫ジラウレート (商品名: S T A
 N N B L)) を 0.1 重量部添加し、混練して硬化性組成物を得た。

25 (硬化性評価)

各組成物の硬化性を評価するため、以下の方法にてタックフリータイムを測定した。

表 1 の各組成物を約 3 mm の厚みに薄くのぼし、23℃、湿度 50%RH 条件

下で、表面を指触したときに指が汚れなくなるまでの時間（タックフリータイム）を測定した。タックフリータイムが短い方が、硬化性が優れることを表す。結果を表1に示す。

（硬化物の引っ張り物性）

- 5 表1の各組成物を23℃×3日+50℃×4日養生して厚さ約3mmのシートを作成した。このシートを3号ダンベル型に打ち抜いて、23℃、湿度50%RH条件下で、引っ張り速度200mm/分で引っ張り試験を行いM50：50%引っ張りモジュラス（MPa）を測定した。結果を表1に示す。

（耐熱性）

- 10 上述の方法で得たダンベル型硬化物を、90℃オープン中で14日間養生した後、上記と同一の方法でM50を測定した。90℃×14日養生前後でのM50の値から、保持率を計算した。M50保持率が高い方が、耐熱性が優れることを表す。結果を表1に示す。

- 15 表1の比較例1～2に示す様に、硬化触媒として有機錫（STANN BL）を用いた場合、M50値の保持率が低い。一方、実施例1～4に示す様に、硬化触媒として本発明の（B）成分であるカルボン酸金属塩および／またはカルボン酸を用いた場合、非有機錫触媒でありながら実用的な硬化性を示し、M50値の保持率は高い値を示した。

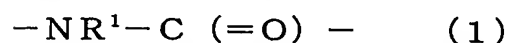
(表 1)

組成 (重量部)		実施例					比較例	
		1	2	3	4		1	2
(A) 成分	シリル化ケイ素系重合体	100	100				100	
	ST-53							
	ST-55			100	100			100
	充填材							
	白艶華CCR	120	120	120	120		120	120
	タハ-GR-820	20	20	20	20		20	20
	DIDP	55	55	55	55		55	55
	可塑剤							
	チクソ性付与剤	2	2	2	2		2	2
	光安定剤	1	1	1	1		1	1
	紫外線吸収剤	1	1	1	1		1	1
	酸化防止剤	1	1	1	1		1	1
	脱水剤	2	2	2	2		2	2
	接着性付与剤	3	3	3	3		3	3
(B) 成分	カボク酸スルホ塩	3.4		3.4				
	カボク酸	1.2	6	1.2	6			
(C) 成分	77-シ 20D	0.75	1	0.75	1			
	有機スル						0.1	0.1
	タックフリータイム	31	18	34	15		42	30
	加熱養生前のM50値	0.68	0.58	0.43	0.38		0.79	0.53
	90℃×14日加熱養生後のM50値の保持率	80	92	72	82		68	58

(合成例 1)

分子量約 3, 0 0 0 のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、末端が水酸基である数平均分子量約 2 6, 0 0 0 (送液システムとして東ソー製 H L C - 8 1 2 0 G P C を用い、カラムは東ソー製 T S K - G E L H タイプを用い、溶媒は T H F を用いて測定したポリスチレン換算分子量) の 3 官能ポリプロピレンオキシドを得た。

得られた水酸基末端ポリプロピレンオキシド 1 0 0 重量部に対し、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン 2. 1 重量部を加え、9 0 °C で 5 時間反応させ、トリメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体 (A - 1) を得た。¹H-NMR (日本電子製 J N M - L A 4 0 0 を用いて、C D C l ₃ 溶媒中で測定) による測定により、一般式 (1) :



(R¹は前記に同じ) で表される基、および、末端のトリメトキシシリル基は、いずれも 1 分子あたり平均して 2. 0 個であった。

(実施例 5 ~ 7 及び比較例 3)

表 2 に示す配合処方にしたがって、(A) 成分として、H a n s e C h e m i e 製の S T - 5 3、又は、S T - 5 5 の代わりに、合成例 1 で得られた重合体 (A - 1) を使用する以外は、前記と同様の方法で硬化性組成物を作成し、前記と同様の方法で硬化性 (タックフリータイム)、硬化物の引っ張り物性、耐熱性を評価した。結果を表 2 に示す。

表 2 の比較例 3 に示す様に、硬化触媒として有機錫 (S T A N N B L) を用いた場合、M 5 0 値の保持率が低い。一方、実施例 5 ~ 7 に示す様に、硬化触媒として本発明の (B) 成分であるカルボン酸金属塩および/またはカルボン酸を用いた場合、非有機錫触媒でありながら実用的な硬化性を示し、M 5 0 値の保持率は高い値を示した。

(表2)

組成 (重量部)		実施例			比較例
(A) 成分	シリル化カルタシ系重合体	5	6	7	3
	充填材	A-1	100	100	100
		白艶華CCR	120	120	120
		タイペーGR-820	20	20	20
	可塑剤	DIDP	55	55	55
	チクソ性付与剤	デイズル #6500	2	2	2
	光安定剤	サノールS-770	1	1	1
	紫外線吸収剤	チズン327	1	1	1
	酸化防止剤	イルカノックス1010	1	1	1
	脱水剤	A-171	2	2	2
	接着性付与剤	A-1120	3	3	3
(B) 成分	カルボキシル酸スルホ塩	材スタンU-50	5	3.4	
	カルボキシル酸	パーサティック10		1.2	6
(C) 成分	7シ	77-シ 20D	0.75	0.75	1
	有機スル	STANN BL			0.1
	タックフリータイム	(min)	20	25	15
	加熱養生前のM50値	(MPa)	0.48	0.46	0.40
90°C×14日加熱養生後のM50値の保持率		(%)	85	87	95
					72

(合成例 2)

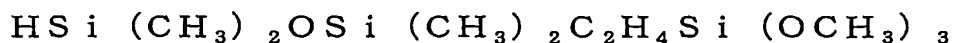
分子量約 2, 000 のポリオキシプロピレンジオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、末端が水酸基である数平均分子量約 25, 500 (送液システムとして東ソー製 HLC-8120GPC を用い、カラムは東ソー製 TSK-GEL H タイプを用い、溶媒は THF を用いて測定したポリスチレン換算分子量) の 2 官能ポリプロピレンオキシド (これを重合体 P とする) を得た。

重合体 P 100 重量部に対し、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン 1.9 重量部を加え、90℃で 5 時間反応させ、トリメトキシシリル基末端がポリオキシプロピレン系重合体 (A-2) を得た。¹H-NMR (日本電子製 JNM-M-LA400 を用いて、CDCl₃ 溶媒中で測定) による測定により、一般式 (1) で表される基、および、末端のトリメトキシシリル基は、いずれも 1 分子あたり平均して 1.5 個であった。

(合成例 3)

分子量約 1, 500 のポリプロピレングリコールアリルエーテル [$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$] を開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、片末端が水酸基であり、もう一方の末端がアリル基である数平均分子量約 25, 500 (送液システムとして東ソー製 HLC-8120GPC を用い、カラムは東ソー製 TSK-GEL H タイプを用い、溶媒は THF を用いて測定したポリスチレン換算分子量) の 2 官能ポリプロピレンオキシドを得た。

得られた水酸基とアリル基を有する 2 官能ポリプロピレンオキシド 100 重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量 3 wt % のイソプロパノール溶液 150 ppm を触媒として、下記化学式、



で表されるシラン化合物 1.0 重量部と 90℃で 2 時間反応させ、1 分子当たり平均して 0.5 個のトリメトキシシリル基を含有し、一般式 (1) で表される基を

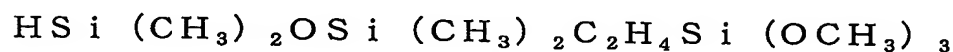
含有しないポリオキシプロピレン系重合体を得た。

次に、この重合体100重量部に対し、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン1.3重量部を加え、90℃で5時間反応させ、トリメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A-3)を得た。¹H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定)による測定により、一般式(1)で表される基は、1分子あたり平均して1.0個であり、末端のトリメトキシシリル基は、1分子あたり平均して1.5個であった。

(合成例4)

10 末端が水酸基である数平均分子量約25,500の2官能ポリプロピレンオキシド(前記重合体P)の水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約25,500の2官能ポリプロピレンオキシドを得た。

20 得られたアリル末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、下記化学式、

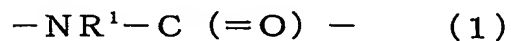


25 で表されるシラン化合物3.1重量部と90℃で2時間反応させ、トリメトキシシリル基末端を有し、一般式(1)で表される基を含有しないポリオキシプロピレン系重合体(A-4)を得た。¹H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定)による測定により、末端のトリメトキシシリル基は1分子あたり平均して1.5個であった。

(実施例 8 ～ 11 及び比較例 4 ～ 7)

表 3 に示す配合処方にしたがって、(A) 成分として、合成例 1 ～ 4 で得られた重合体 (A-1 ～ 4) を使用し、前記と同様の方法で硬化性組成物を作成し、前記と同様の方法で硬化性 (タックフリータイム) を評価した。結果を表 3 に示す。

表 3 に示す様に、一般式 (1) :



(R¹ は前記に同じ) で表される基が 1 分子あたり平均して 1.1 個以上有する重合体 (A-1、2) を用いた場合、硬化速度が速く実用的な硬化性を示した。

10

15

20

25

(表3)

組成 (重量部)				実施例								比較例			
				8	9	10	11	4	5	6	7				
反応性ケイ素基 含有重合体	A-1	2.0 ^(*)		100	100										
	A-2	1.5 ^(*)				100	100								
	A-3	1.0 ^(*)						100	100						
	A-4	0.0 ^(*)													
充填材	白艶華CCR			120	120	120	120	120	120	120	120			100	100
	タハ-GR-820			20	20	20	20	20	20	20	20			20	20
可塑剤	DIDP			55	55	55	55	55	55	55	55			55	55
	テイスパロン #6500			2	2	2	2	2	2	2	2			2	2
チクソ性付与剤	サノルS-770			1	1	1	1	1	1	1	1			1	1
紫外線吸収剤	チロックス327			1	1	1	1	1	1	1	1			1	1
酸化防止剤	イルガノックス1010			1	1	1	1	1	1	1	1			1	1
脱着剤	A-171			2	2	2	2	2	2	2	2			2	2
	A-1120			3	3	3	3	3	3	3	3			3	3
(B) 成分	カルボニル酸スルホ塩			3.4		3.4		3.4						3.4	
	カルボニル酸				2.6		2.6							2.6	
(C) 成分	アミン			1	1	1	1	1	1	1	1			1	1
タックフリータイム	(min)			25	27	34	37	60	65	95	100				

(*) 重合体1分子当り-NR¹-C(=O)-基の平均の個数

産業上の利用可能性

本発明の硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーラント、接着剤、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。また、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、弾性接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材、食品包装材、サイジングボード等の外装材の目地用シーリング材、コーティング材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤等の様々な用途に利用可能である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。

15

20

25

請求の範囲

1. 一般式 (1) :



(R¹は水素原子または置換あるいは非置換の一価の有機基を表す)で表される基を1分子あたり平均で1.1~50個有し、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体(A)、および、カルボン酸金属塩および/またはカルボン酸(B)を含有することを特徴とする硬化性組成物。

2. カルボン酸金属塩および/またはカルボン酸(B)のカルボニル基に隣接する炭素原子が3級炭素または4級炭素であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

3. カルボン酸金属塩および/またはカルボン酸(B)のカルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

4. (B)成分が、カルボン酸であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の硬化性組成物。

5. (A)成分100重量部に対して、0.01~20重量部となる量の(B)成分を含有することを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の硬化性組成物。

6. (C)成分として、アミン化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の硬化性組成物。

7. (A)成分100重量部に対して、0.01~20重量部となる量の(C)成分を含有することを特徴とする請求項5に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/10, C08K5/09, 5/00// (C08K5/00, 5:09, 5:17)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-88029 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 March, 1994 (29.03.94), Claims; Par. Nos. [0039] to [0041]; examples & US 5378734 A1	1-7
X	JP 5-39428 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 February, 1993 (19.02.93), Claims; Par. Nos. [0010] to [0012], [0030] to [0035]; examples (Family: none)	1-7
X	JP 4-154829 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 27 May, 1992 (27.05.92), Claims; page 5, upper left column, lines 2 to 20; examples (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November, 2004 (19.11.04)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-322251 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; Par. Nos. [0014], [0022] to [0026]; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/10, C08K5/09, 5/00 //
(C08K5/00, 5:09, 5:17)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-88029 A (信越化学工業株式会社) 1994.03.29, 特許請求の範囲, 段落【0039】 - 【0041】, 実施例 & US 5378734 A1	1-7
X	JP 5-39428 A (旭硝子株式会社) 1993.02.19, 特許請求の範囲, 段落【0010】 - 【0012】, 【0030】 - 【0035】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.11.2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4 J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-154829 A (東芝シリコン株式会社) 1992.05.27, 特許請求の範囲, 5頁左上欄2-20行, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 6-322251 A (旭硝子株式会社) 1994.11.22, 特許請求の範囲, 段落【0014】, 【0022】-【0026】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7